

Einige neue Einblicke in die Struktur statistisch verzweigter Makromoleküle

Von Walther Burchard^[*]

Im Gegensatz zur Struktur unverzweigter Kettenmoleküle konnte bisher über die Struktur statistisch verzweigter Makromoleküle wenig ausgesagt werden. Die Ursache dafür lag in Schwierigkeiten, die sich aus der großen Breite der Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n ca. 100–500) und der unübersehbaren Mannigfaltigkeit verschiedener isomerer Strukturen ergeben. Die zur Zeit übliche Approximation der physikalischen Eigenschaften verzweigter Moleküle durch fixierte Strukturen (Stern- und Kammpolymere) ist wenig erfolgversprechend, da diese Strukturen wahrscheinlich nicht die repräsentativen Vertreter der statistisch verzweigten Kettenmoleküle sind.

Die Schwierigkeiten können jedoch durch zwei im Polymergebiet neuartige Verfahren zum großen Teil überwunden werden:

1. Man kann verzweigte Moleküle in gewisser Hinsicht als „Bäume“ betrachten. Nach Wahl einer beliebigen Ketten-einheit als Wurzel erhält man für den Baum praktisch alle Merkmale eines Familienstammbaumes, der sich eindeutig in verschiedene Generationen aufteilen läßt. Damit ergibt sich ein übersichtliches Ordnungs- und Abzählungssystem.

2. Auf diese „Bäume“ lassen sich die Methoden der Bevölkerungsstatistik anwenden. Hier ist besonders das Hilfsmittel der erzeugenden Funktionen zu nennen, die ähnliche Eigenschaften haben wie die Fouriertransformation einer Wahrscheinlichkeitsverteilung. Der entscheidende Fortschritt in der Behandlung der statistisch verzweigten Strukturen kommt im wesentlichen durch zwei Eigenschaften der erzeugenden Funktionen zustande:

a) Durch einfache Differentiation nach der Hilfsvariablen erhält man aus den erzeugenden Funktionen physikalisch sinnvolle und der Messung zugängliche Mittelwerte, die sich sowohl über die Molekulargewichts- als auch die Isomerenverteilung erstrecken.

b) Die erzeugenden Funktionen lassen sich in Form einer Kaskade (1., 2., 3., ... Generation) ineinanderschachteln, wobei die Strukturen von Bäumen nachgebildet werden, die für die verzweigten Moleküle charakteristisch sind.

Auf diese Weise gelang es, Gewichts- und Zahlenmittelpunkte des Molekulargewichts sowie die z-Mittel des quadratischen Trägheitsradius und des Streuformfaktors bei der Lichtstreuung für eine Anzahl von Verzweigungstypen zu berechnen. Die lineare Kette ist dabei stets als ein Grenzfall in der Kaskadentheorie enthalten.

Im einzelnen werden Messungen an einem alternierenden Cokondensat von Decamethylenglykol mit Benzol-1,3,5-

triessigsäure sowie Messungen an Sternmolekülen mit Glykogen als Kern besprochen.

[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 3. November 1971 in Marl]
[BV 324]

Über die Entwicklung einer neuen Polyamid-Type

Von Gerhard Bier^[*]

Bis vor wenigen Jahren waren nur rein aliphatische Polyamide, wie Perlon, Nylon 6,6, Nylon 11 usw. für die thermoplastische Verarbeitung brauchbar. Vollaromatische Polyamide, wie Polymetaphenylisophthalat (Grundstoff der NOMEX-Faser) oder aliphatisch-aromatische Polyamide, z. B. aus Hexamethyldiamin und Terephthalsäure ($F_p = 370^\circ\text{C}$), sind unter Praxisbedingungen nicht thermoplastisch verformbar.

Bei Dynamit Nobel wurde ein Vorschlag von R. Gabler aufgegriffen und ein Polyamid aus der Kombination eines verzweigten aliphatischen Hexamethyldiamins und Terephthalsäure synthetisiert und anwendungstechnisch eingehend untersucht. Das Polyamid (es hat den Handelsnamen TROGAMID T[®] erhalten) ist amorph und hat eine Glasatemperatur von ca. 150°C . Es läßt sich thermoplastisch gut verarbeiten. Der Einfluß der aromatischen Komponente, der Methylseitenketten und der Säureamidgruppe auf Kristallinität und Glasatemperatur wurde eingehend anhand von Modellschubstanzen untersucht. Hierbei wurde u. a. gefunden, daß bei gleicher Summenformel die Positionen der Säureamidgruppen von erheblichem Einfluß auf die Glasatemperatur sind. Trotz amorpher Struktur muß im Polymeren eine weitgehende Ordnung der Struktur vorhanden sein, denn nahezu alle Säureamidgruppen sind über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Oberhalb der Glasatemperatur nimmt die Zahl der nicht über Wasserstoffbrücken gebundenen NH-Gruppen stark zu.

TROGAMID T[®] weist neben hoher Festigkeit und Dimensionsstabilität gutes Kriechstromverhalten, gute chemische Beständigkeit, Transparenz und Spannungsriß-unempfindlichkeit bei pulsierender Druckbeanspruchung auf. Diese Eigenschaften in Verbindung mit der geringen Formschwindung bei der Verarbeitung führen zu einer Verwendung von TROGAMID T[®] für technische Teile in der Automobilindustrie, in der Elektronik und Elektrotechnik, in der Filtertechnik, in der Milchwirtschaft, in der Uhren- und Schirmindustrie sowie in der Meß- und Regeltechnik. Als Beispiele sind zu nennen: Stoßdämpferkolben, Schaltknöpfe, Gehäuse für Hochleistungsschutzschalter, Kabelendverschlüsse, transparente Filtergehäuse, Melkmaschinenteile, Filtertassen, Uhrenteile wie Gläser und Einstellringe, Schirmfurnituren sowie Strömungsmeßgeräte für Gase und Flüssigkeiten.

[GDCh-Ortsverband Nordwürttemberg, am 11. November 1971 in Stuttgart] [VB 325]

[*] Doz. Dr. W. Burchard
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[*] Dr. G. Bier
Dynamit Nobel AG
521 Troisdorf